

AP20 Rec'd PCT/PTO 24 JUL 2005

Pulver-Formulierungen

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Pulver-Formulierungen, die agrochemische Wirkstoffe und Polymere enthalten, Verfahren zur Herstellung dieser Formulierungen und deren Verwendung zur Applikation von agrochemischen Wirkstoffen.

- 5 Aus der WO 99/00013 sind bereits Mikropartikel bekannt, die bestimmte Polymere im Gemisch mit agrochemischen Wirkstoffen enthalten. Die Herstellung dieser Zubereitungen erfolgt dadurch, dass man Polymere und agrochemische Wirkstoffe in einem mit Wasser wenig mischbaren organischen Solvens auflöst, diese Lösung dann unter Verwendung von Emulgatoren in Wasser dispergiert, danach das Solvens abdampft und die so erzeugten Mikropartikel durch Dekantieren
10 und/oder Filtration aus der wässrigen Phase abtrennt und anschließend trocknet. Nachteilig an diesem Verfahren ist aber, dass viele und aufwendige Maßnahmen durchgeführt werden müssen und beim Arbeiten in technischem Maßstab der Einsatz von relativ großen Apparaturen erforderlich ist.

- In der US-A 4,400,374 werden Zusammensetzungen zur kontrollierten Freisetzung von
15 agrochemischen Wirkstoffen in wässriger Umgebung beschrieben, die ein Polymer, insbesondere ein thermoplastisches Material, sowie ein Porosität-induzierendes Agens enthalten.

WO 03/056921 und WO 03/105584 beschreiben Pulver-Formulierungen, die biologisch abbaubare Hydroxylgruppen-haltige Polyester bzw. Copolymerisate aus Styrol und Acrylnitril enthalten.

Es wurden jetzt neue Pulver-Formulierungen gefunden, die aus

- 20 - mindestens einem agrochemischen Wirkstoff,
- mindestens einem Polyurethan und/oder Polyurethanharnstoff sowie
- gegebenenfalls Zusatzstoffen

bestehen und einen Teilchendurchmesser unterhalb von 125 µm aufweisen.

- Weiterhin wurde gefunden, dass sich die erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen herstellen
25 lassen, indem man ein Gemisch aus

- mindestens einem agrochemischen Wirkstoff,
- mindestens einem Polyurethan und/oder Polyurethanharnstoff und
- gegebenenfalls Zusatzstoffen

bei Temperaturen zwischen 50°C und 200°C in der Schmelze homogenisiert und die Mischung nach dem Erkalten so zerkleinert, dass ein Pulver anfällt, in dem die Teilchen einen Durchmesser unterhalb von 125 µm aufweisen.

Schließlich wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen sehr gut zur Applikation der enthaltenen agrochemischen Wirkstoffe auf Pflanzen und/oder deren Lebensraum geeignet sind.

Es ist überraschend, dass die erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen besser zur Applikation der enthaltenen agrochemischen Wirkstoffe geeignet sind als die konstitutionell ähnlichsten, vorbekannten Zubereitungen. Unerwartet ist vor allem, dass die aktiven Komponenten über einen relativ langen Zeitraum in der jeweils gewünschten Menge freigesetzt werden.

Ferner war davon auszugehen, dass bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens nach dem Erkalten der Schmelze weiche und bei Raumtemperatur klebende Harze resultieren würden, weil Gemische aus Polyurethan und/oder Polyurethanharnstoff und agrochemischen Wirkstoffen in der Regel niedrige Schmelzpunkte aufweisen. Im Gegensatz zu den Erwartungen fallen jedoch Produkte an, die so spröde sind, dass sie sich ohne zusätzliche Kühlung mit Hilfe von üblichen Mühlen zu nicht klumpenden, frei fließenden Pulvern zerkleinern lassen.

Die erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen enthalten einen oder mehrere agrochemische Wirkstoffe.

Unter agrochemischen Wirkstoffen sind im vorliegenden Zusammenhang alle zur Pflanzenbehandlung üblichen Substanzen zu verstehen. Vorzugsweise genannt seien Fungizide, Bakterizide, Insektizide, Akarizide, Nematizide, Herbizide, Pflanzenwuchsregulatoren, Pflanzennährstoffe und Repellents. Feste agrochemische Wirkstoffe sind bevorzugt.

Als Beispiele für Fungizide seien genannt:

2-Anilino-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin; 2',6'-Dibromo-2-methyl-4'-trifluoromethoxy-4'-trifluoromethyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid; 2,6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamid; (E)-2-Methoximino-N-methyl-2-(2-phenoxyphenyl)-acetamid; 8-Hydroxychinolinsulfat; Methyl-(E)-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)-pyrimidin-4-yloxy]-phenyl}-3-methoxyacrylat; Methyl-(E)-methoximino[alpha-(o-tolyloxy)-o-tolyl]-acetat; 2-Phenylphenol (OPP), Aldimorph, Ampropylfos, Anilazin, Azaconazol, Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazole, Bupirimate, Buthiobate,

- Calciumpolysulfid, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Chinomethionat (Quinomethionat), Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazole, Cyprofuram, Carpropamid,
- 5 Dichlorophen, Diclobutrazol, Dichlofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrithion, Ditalimfos, Dithianon, Dodine, Drazoxolon,
- Edifenphos, Epoxyconazole, Ethirimol, Etridiazol,
- Fenarimol, Fenbuconazole, Fenfuram, Fenitropan, Fenciclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, - Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzone, Fluazinam, Fludioxonil, Fluoromide,
- 10 Fluquinconazole, Flusilazole, Flusulfamide, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fthalide, Fuberidazol, Furalaxyl, Fumecycloxy, Fenhexamid,
- Guazatine,
- Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,
- Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iprobenfos (IBP), Iprodion, Isoprothiolan, Iprovalicarb,
- 15 Kasugamycin, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung,
- Mancopper, Mancozeb, Maneb, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metsulfovax, Myclobutanil,
- Nickeldimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,
- 20 Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxycarboxin,
- Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propiconazole, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenoxy, Pyrimethanil, Pyroquilon,
- Quintozen (PCNB), Quinoxifen,
- 25 Schwefel und Schwefel-Zubereitungen, Spiroxamine,
- Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thiophanat-methyl, Thiram, Tolclophos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin, Triticonazol, Trifloxystrobin,

Validamycin A, Vinclozolin,

Zineb, Ziram, und

2-[2-(1-Chlor-cyclopropyl)-3-(2-chlorphenyl)-2-hydroxypropyl]-2,4-dihydro-[1,2,4]-triazol-3-thion.

5 Als Beispiele für Bakterizide seien genannt:

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Oethilnon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

Als Beispiele für Insektizide, Akarizide und Nematizide seien genannt:

- 10 Abamectin, Acephat, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,

Bacillus thuringiensis, 4-Bromo-2-(4-chlorphenyl)-1-(ethoxymethyl)-5-(trifluoromethyl)-1H-pyrrole-3-carbonitril, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Betacyfluthrin, Bifenthrin, BPMC, Brofenprox, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butocarboxin, Butylpyridaben,

- 15 Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloethocarb, Chloretoxyfos, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, N-[(6-Chloro-3-pyridinyl)-methyl]-N'-cyano-N-methyl-ethanimidamide, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Cis-Resmethrin, Clopythrin, Clofentezin, Clothianidin, Cyanophos, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazin,

- 20 Deltamethrin, Demeton-M, Demeton-S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicliphos, Dicrotophos, Diethion, Diflubenzuron, Dimethoat,

Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton,

Eamectin, Esfenvalerat, Ethiofencarb, Ethion, Ethofenprox, Ethoprophos, Etrinfos,

Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxycarb,

- 25 Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyroximat, Fenthion, Fenvalerate, Fipronil, Fluazuron, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenoxuron, Flufenprox, Fluvalinate, Fonophos, Formothion, Fosthiazat, Fubfenprox, Furathiocarb,

HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox,

Imidacloprid, Iprobenfos, Isazophos, Isofenphos, Isoprocab, Isoxathion, Ivermectin,

Lambda-cyhalothrin, Lufenuron,

Malathion, Mecarbam, Mevinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Milbemectin, Monocrotophos, Moxidectin,

5 Naled, NC 184, Nitenpyram,

Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M, Oxydeprofos,

Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalon, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos M, Pirimiphos A, Profenophos, Promecarb, Propaphos, Propoxur, Prothiophos, Prothoat, Pymetrozin, Pyrachlophos, Pyridaphenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum,
10 Pyridaben, Pyrimidifen, Pyriproxifen,

Quinalphos,

Salithion, Sebufos, Silafluofen, Sulfotep, Sulprofos,

Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiacloprid, Thiafenox, Thiamethoxam, Thiodicarb, Thiofanox,
15 Thiomethon, Thionazin, Thuringiensin, Tralomethrin, Transfluthrin, Triarathen, Triazophos, Triazuron, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,

Vamidothion, XMC, Xylylcarb, Zetamethrin.

Als Beispiele für Herbizide seien genannt:

Anilide, wie z.B. Diflufenican und Propanil; Arylcarbonsäuren, wie z.B. Dichlorpicolinsäure, Dicamba und Picloram; Aryloxyalkansäuren, wie z.B. 2,4-D, 2,4-DB, 2,4-DP, Fluroxypyr, MCPA, MCPP und Triclopyr; Aryloxy-phenoxy-alkansäureester, wie z.B. Diclofop-methyl, Fenoxaprop-ethyl, Fluazifop-butyl, Haloxypop-methyl und Quizalofop-ethyl; Azinone, wie z.B. Chloridazon und Norflurazon; Carbamate, wie z.B. Chlorpropham, Desmedipham, Phenmedipham und Propam; Chloracetanilide, wie z.B. Alachlor, Acetochlor, Butachlor, Metazachlor, Metolachlor,
20 Pretilachlor und Propachlor; Dinitroaniline, wie z.B. Oryzalin, Pendimethalin und Trifluralin; Diphenylether, wie z.B. Acifluorfen, Bifenox, Fluoroglycofen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen und Oxyfluorfen; Harnstoffe, wie z.B. Chlortoluron, Diuron, Fluometuron, Isoproturon, Linuron und Methabenzthiazuron; Hydroxylamine, wie z.B. Alloxymid, Clethodim, Cycloxydim, Sethoxydim und Tralkoxydim; Imidazolinone, wie z.B. Imazethapyr, Imazamethabenz, Imazapyr
25

und Imazaquin; Nitrile, wie z.B. Bromoxynil, Dichlobenil und Ioxynil; Oxyacetamide, wie z.B. Mefenacet; Sulfonylharnstoffe, wie z.B. Amidosulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, Primisulfuron, Pyrazosulfuron-ethyl, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron und Tribenuron-methyl; Thiolcarbamate, wie z.B. Butylate, Cycloate, Diallylate, EPTC, Esprocarb, Molinate, Prosulfocarb, Thiobencarb und Triallate; Triazine, wie z.B. Atrazin, Cyanazin, Simazin, Simetryne, Terbutryne und Terbutylazin; Triazinone, wie z.B. Hexazinon, Metamitron und Metribuzin; Sonstige, wie z.B. Aminotriazol, Benfuresate, Bentazone, Cinmethylin, Clomazone, Clopyralid, Difenzoquat, Dithiopyr, Ethofumesate, Fluorochloridone, Glufosinate, Glyphosate, Isoxaben, Pyridate, Quinchlorac, Quinmerac, Sulphosate und Tridiphane. Desweiteren seien 4-Amino-N-(1,1-dimethylethyl)-4,5-dihydro-3-(1-methylethyl)-5-oxo-1H-1,2,4-triazole-1-carboxamide und Benzoessäure,2-(((4,5-dihydro-4-methyl-5-oxo-3-propoxy-1H-1,2,4-triazol-1-yl)carbonyl)amino)sulfonyl)-methylester genannt.

Als Beispiele für Pflanzenwuchsregulatoren seien Chlorcholinchlorid und Ethephon genannt.

15 Als Beispiele für Pflanzennährstoffe seien übliche anorganische oder organische Dünger zur Versorgung von Pflanzen mit Makro- und/oder Mikronährstoffen genannt.

Als Beispiele für Repellents seien Diethyl-tolylamid, Ethylhexandiol und Buto-pyronoxyl genannt.

Als Beispiele für Insektizide, die bevorzugt in den erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen enthalten sein können, seien die folgenden Wirkstoffe genannt:

20 Imidacloprid, Thiacloprid, Thiamethoxam, Acetamiprid, Clothianidin, Betacyfluthrin, Cypermethrin, Transfluthrin, Lambda-Cyhalothrin und Azinphosmethyl.

Als Beispiele für Herbizide, die bevorzugt in den erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen enthalten sein können, seien die folgenden Wirkstoffe genannt:

25 Propoxycarbazone-Natrium, Flucarbazone-Natrium, Amicarbazone und Dichlobenil sowie Phenyluracile.

Die erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen enthalten Polyurethan(e) und/oder Polyurethanharnstoff(e), gegebenenfalls im Gemisch mit einem oder mehreren weiteren Polymeren.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen verwendbare Polyurethane bzw. Polyurethanharnstoffe sind Reaktionsprodukte aus aliphatischen oder aromatischen 30 Diisocyanaten mit Makropolyolen, Makropolyaminen, Kettenverlängerern und gegebenenfalls Kettenabbrechern.

Unter Makropolyolen und Makroaminen versteht man hydroxylgruppen- und amingruppenhaltige Verbindungen, wie beispielsweise Polyester, Polycarbonate und Polyether mit einer Molmasse von über 400 g/mol.

5 Unter Kettenverlängern versteht man kurzkettige Diole, Alkanolamine, Wasser und Diamine mit einer Molmasse unter 400 g/mol.

Unter Kettenabbrechern versteht man Monoalkohole, Monoamine und Ammoniak.

Das Verhältnis der Isocyanatgruppen zu mit Isocyanat reaktiven Gruppen beträgt dabei 1,1:1 bis 1:2. Um die gewünschten Eigenschaften wie Mahlbarkeit und Wirkstoff-Freisetzung zu erzielen, können die Ausgangsprodukte wahlweise miteinander kombiniert werden. In der Regel verwendet
10 man difunktionelle Verbindungen.

Anteilig können aber auch mono- oder höherfunktionelle Verbindungen in solchen Mengen eingesetzt werden, dass eine Verarbeitung in der Schmelze thermoplastisch oder in Lösung möglich ist.

Die für die Herstellung der erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen verwendbaren
15 Polyurethane bzw. Polyurethanharnstoffe haben vorzugsweise einen Gehalt an Urethangruppen (NH-CO-O) bzw. Harnstoffgruppen (NH-CO-NH) von 1 bis 55 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,5 bis 50 Gew.-%.

Als Diisocyanate können eingesetzt werden: Ethylendiisocyanat, 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclobutan-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-Diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan, 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylen-diisocyanat sowie beliebige
20 Gemische dieser Isomeren, Hexahydro-1,3- und/oder -1,4-phenylendiisocyanat, Perhydro-2,4'- und/oder -4,4'-diphenylmethandiisocyanat und Norbornan-Diisocyanate (z.B. US-A 3,492,330). Die Isomeren und Isomerengemische von Toluylendiisocyanat (TDI), Naphthylendiisocyanat,
25 Diphenylmethandiisocyanat (MDI), Phenylendiisocyanat und Xyllylendiisocyanat. Bevorzugt neben 1,6-Hexamethylendiisocyanat (HDI) sind 1-Isocyanat-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (IPDI) und Perhydro-2,4'- und/oder -4,4'-diphenylmethandiisocyanate (H₁₂ MDI). Weiterhin bevorzugt sind Toluylendiisocyanat (TDI) und Diphenylmethandiisocyanat (MDI).

Gegebenenfalls können auch höherfunktionelle Isocyanate wie z.B. das Isocyanurat des HDI
30 (Desmodur® N 3300, Bayer) oder das Trimere des IPDI (Desmodur® Z 4300, Bayer) mitverwendet werden. Dabei ist jedoch darauf zu achten, dass eine mittlere Funktionalität von zwei nicht wesentlich überschritten wird. Gegebenenfalls müssen Reaktionspartner mit höherer

Funktionalität durch Mitverwenden anderer Reaktionspartner mit einer niedrigeren Funktionalität als zwei wieder ausgeglichen werden. Hierfür geeignete monofunktionelle Isocyanate sind z.B. Stearylisocyanat und Cyclohexylisocyanat.

5 Geeignete Polyester sind z.B. Umsetzungsprodukte von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen und gegebenenfalls zusätzlich dreiwertigen Alkoholen mit mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen Carbonsäuren oder deren veresterungsfähigen Derivaten. Die Polycarbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer und/oder heterocyclischer Natur sein, z.B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein.

Als Beispiele für solche Carbonsäuren und deren Derivate seien genannt:

10 Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthal-säureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, dimerisierte und trimerisierte ungesättigte Fettsäuren, gegebenenfalls in Mischung mit monomeren ungesättigten Fettsäuren, Terephthalsäuredimethylester und Terephthalsäurebisglykolester.

15 Als mehrwertige Alkohole kommen z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-(1,4) und -(2,3), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, ferner Di-, Tri-, Tetra- und höhere Polyethylenglykole, Di- und höhere Polypropylenglykole sowie Di- und höhere Polybutylenglykole in Frage. Die Polyester können anteilig endständige Carboxylgruppen aufweisen. Auch Polyester aus
20 Lactonen, z.B. ϵ -Caprolacton, oder aus Hydroxycarbonsäuren, z.B. ω -Hydroxycaprinsäure, sind einsetzbar. Es können jedoch auch die aus der Fettchemie bekannten hydroxyfunktionellen Polyester wie z.B. Rizinusöl und dessen Umesterungsprodukte verwendet werden.

Als Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate kommen solche der an sich bekannten Art in Betracht, die z.B. durch Umsetzung von Diolen wie Propandiol-(1,3), Butandiol-(1,4) und/oder
25 Hexandiol-(1,6), Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol oder Thiodiglykol mit Diarylcarbonaten, z.B. Diphenylcarbonat oder Phosgen hergestellt werden können (DE-A 16 94 080, DE-A 22 21 751).

Neben den Polyesterpolyolen und den Polycarbonatdiolen können auch Gemische aus Polyetherpolyolen und Polyesterpolyolen und Gemische aus Polyetherpolyolen und Polycarbonatdiolen
30 eingesetzt werden.

Geeignete Polyetherdiole können dadurch hergestellt werden, dass man ein oder mehrere Alkylenoxide mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest mit einem Startermolekül, das zwei

aktive Wasserstoffatome gebunden enthält, umgesetzt. Als Alkylendioxe seien z.B. genannt: Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, Epichlorhydrin und 1,2-Butylenoxid und 2,3-Butylenoxid. Vorzugsweise werden Ethylenoxid, Propylenoxid und Mischungen aus 1,2-Propylenoxid und Ethylenoxid eingesetzt. Die Alkylendioxe können einzeln alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Als Startermoleküle kommen beispielsweise in Betracht: Wasser, Aminoalkohole wie N-Alkyl-diethanolamine, beispielsweise N-Methyl-diethanol-amin und Diöle, wie Ethylen- glykol, 1,3 Propylenglykol, 1,4-Butandiol und 1,6-Hexandiol. Gegebenenfalls können auch Mischungen von Startermolekülen eingesetzt werden.

10 Geeignete Polyetherdiole sind ferner die hydroxylgruppenhaltigen Polymerisationsprodukte des Tetrahydrofurans.

Um die weichmachende Wirkung der Polyetherdiole gering zu halten, sollten sie in untergeordneter Menge verwendet werden.

Als Kettenverlängerer werden kurzkettige Diöle und/oder Diamine mit einem Molekulargewicht von 60 bis 400 g/mol eingesetzt, vorzugsweise aliphatische Diöle mit 2 bis 14 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Ethandiol, 1,6-Hexandiol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und insbesondere 1,4- Butandiol, oder (cyclo)aliphatische Diamine, wie z.B. Isophorondiamin, Ethylendiamin, 1,2- Propylendiamin, 1,3-Propylendiamin, N-Methyl-propylen-1,3-Diamin, N,N'-Dimethyl-ethylen- diamin. Geeignet sind auch Diester der Terephthalsäure mit Glykolen mit 2 bis 4 Kohlen- stoffatomen und Hydroxyalkylenether des Hydrochinons. Es können auch Gemische der oben

15

20 genannten Kettenverlängerer eingesetzt werden. Daneben können auch kleinere Mengen an Triölen zugesetzt werden. Besonders bevorzugt sind 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol und 1,6-Hexandiol.

Beispiele für Alkanolamine sind 2-Aminoethanol und 2-Methylaminoethanol.

Weiterhin können in geringen Mengen auch übliche monofunktionelle Verbindungen eingesetzt werden, z.B. als Kettenabbrecher oder Entformungshilfen.

25

Beispielhaft genannt seien Alkohole wie Ethanol, Butanol, Oktanol und Stearylalkohol oder Amine wie Benzylamin, Butylamin und Stearylamin.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen sollten Polyurethane und/oder Polyurethanharnstoffe verwendet werden, die eine mittlere Molmasse von 200 bis 50000 g/mol aufweisen, vorzugsweise von 250 bis 20000 g/mol.

30

Die für die Herstellung der erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen verwendbaren Polyurethane können nach dem Prepolymerverfahren hergestellt werden, wobei zunächst das Diisocyanat/Diisocyanatgemisch mit dem Polyol/Polyolgemisch gemischt und unter Erhalt eines Prepolymers zur Reaktion gebracht wird und danach die Kettenverlängerung gegebenenfalls in Lösungsmittel kontinuierlich durchgeführt wird.

Eine weitere mögliche Ausführungsform besteht darin, dass man eine oder mehrere mit Isocyanaten reagierende Verbindung/Verbindungen in einem Lösungsmittel, z.B. Aceton, Chloroform oder Methylenchlorid, vorlegt und die Isocyanatgruppen enthaltende Verbindung, gegebenenfalls unter Katalyse, dosiert. Die Reaktion kann durch Nachheizen unter Rühren zu Ende geführt werden.

Als Zusatzstoffe, die in den erfindungsgemäßen Pflanzenbehandlungsmitteln enthalten sein können, kommen alle üblichen in derartigen Polymerzubereitungen einsetzbaren Stoffe in Frage. Vorzugsweise in Betracht kommen Füllstoffe, aus der Kunststoff-Technologie bekannte Schmiermittel, Gleitmittel und Stabilisierungsmittel.

Als Beispiele für Füllstoffe seien genannt: Titandioxid, Bariumsulfat, ferner Aluminiumoxide, Kieselsäuren, Tonerden, gefälltes oder kolloidales Siliciumdioxid, sowie Phosphate.

Als Beispiele für Schmier- und Gleitmittel seien genannt: Magnesiumstearat, Stearinsäure, Talkum und Bentonite.

Als Stabilisierungsmittel kommen Antioxydantien und Stoffe in Frage, welche die Polymeren vor unerwünschtem Abbau während der Verarbeitung schützen.

Die Konzentrationen an den einzelnen Komponenten können in den erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. So liegt der Gehalt

- an agrochemischen Wirkstoffen im Allgemeinen zwischen 1 und 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 5 und 40 Gew.-%,
- 25 - an Polyurethan(en) und/oder Polyharnstoff(en) im Allgemeinen zwischen 50 und 99 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 55 und 95 Gew.-% und
- an Zusatzstoffen im Allgemeinen zwischen 0 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0 und 20 Gew.-%.

Die Herstellung der Pulver-Formulierungen kann auf Extrudieren, Knetern oder in Rührgefäßen erfolgen. Dazu werden die Polyurethane und/oder Polyurethanharnstoffe bei 50 bis 200°C mit den

agrochemischen Wirkstoffen gemischt. Vorhandenes Lösemittel kann dabei über einen Eindampf-extruder oder aus einem Rührkessel über eine Destillationsbrücke entfernt werden.

Das dabei entstehende flüssige und homogene Gemisch wird mit Hilfe von üblichen Austrags-vorrichtungen auf Kühlbänder oder Kühlwalzen transportiert. Nach dem Erkalten wird das er-
5 startete Produkt von der Kühlvorrichtung entnommen und gebrochen. Das anfallende Rohgranulat wird anschließend mit üblichen Mahlgeräten so zerkleinert und gesiebt, dass ein Pulver entsteht, in dem die Teilchen einen Durchmesser unterhalb von 125 µm aufweisen.

Eine weitere mögliche Ausführungsform besteht darin, dass man ein niedrigschmelzendes, nieder-molekulares, gut kristallisierendes Polyurethan herstellt, darin ein weiteres Polyurethan und den
10 agrochemischen Wirkstoff bei erhöhter Temperatur löst und die bei Raumtemperatur feste, kleb-freie Mischung zerkleinert. Diese Ausführung ist besonders für Wirkstoffe geeignet, die sich bereits bei Temperaturen von 80 bis 150°C zersetzen.

Als Mahlgeräte kommen dabei alle Mühlen in Betracht, die üblicherweise für derartige Zwecke eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Stiftmühlen, Kugelmühlen, Strahlmühlen oder
15 Sichertermühlen, wobei eine Mühle vom Typ ACM 2 von der Firma Hosokawa Mikropul beispielhaft genannt sei.

Die erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen können als solche oder nach Zugabe von weiteren Formulierungsmitteln zur Applikation von agrochemischen Wirkstoffen im Pflanzenschutz sowohl in der Land- und Forstwirtschaft als auch im Gartenbau eingesetzt werden. Als Formulierungshilfs-
20 mittel kommen dabei alle üblichen, in Pflanzenbehandlungsmitteln verwendbaren Komponenten in Betracht, wie zum Beispiel Farbstoffe, Netzmittel, Dispergiermittel, Emulgatoren, Entschäumer, Konservierungsmittel, eintrocknungsverzögernde Komponenten, Gefrierschutzmittel, sekundäre Verdickungsmittel, Lösungsmittel und, im Falle der Herstellung von Beizmitteln, auch Kleber.

Als Farbstoffe, die zum weiteren Zubereiten der erfindungsgemäßen Pulver als Pflanzenbehand-
25 lungsmittel eingesetzt werden können, kommen alle für derartige Zwecke üblichen Farbstoffe in Betracht. Dabei sind sowohl in Wasser wenig lösliche Pigmente als auch in Wasser lösliche Farb-stoffe verwendbar. Als Beispiele genannt seien die unter den Bezeichnungen Rhodamin B, C.I.Pigment Red 112 und C.I.Solvent Red 1 bekannten Farbstoffe.

Als Netzmittel, die zur Formulierung der erfindungsgemäßen Pulver eingesetzt werden können,
30 kommen alle zur Formulierung von agrochemischen Wirkstoffen üblichen, die Benetzung fördernden Stoffe in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind Alkyl-naphthalin-Sulfonate, wie Diisopropyl- oder Diisobutyl-naphthalin-Sulfonate.

- Als Dispergiermittel und/oder Emulgatoren, die zur Formulierung der erfindungsgemäßen Pulver verwendbar sind, kommen alle zur Formulierung von agrochemischen Wirkstoffen üblichen nicht-ionischen, anionischen und kationischen Dispergiermittel in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind nichtionische oder anionische Dispergiermittel oder Gemische von nichtionischen oder anionischen Dispergiermitteln. Als geeignete nichtionische Dispergiermittel sind insbesondere Ethylenoxid-Propylenoxid Blockpolymere, Alkylphenolpolyglykolether sowie Tristyrylphenolpolyglykolether und deren phosphatierte oder sulfatierte Derivate zu nennen. Geeignete anionische Dispergiermittel sind insbesondere Ligninsulfonate, Polyacrylsäuresalze und Arylsulfonat-Formaldehydkondensate.
- 10 Als Entschäumer, die zur Formulierung der erfindungsgemäßen Pulver verwendbar sind, kommen alle zur Formulierung von agrochemischen Wirkstoffen üblichen schaumhemmenden Stoffe in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind Silikonentschäumer und Magnesiumstearat.
- Als Konservierungsmittel, die zur Formulierung der erfindungsgemäßen Pulver verwendbar sind, kommen alle für derartige Zwecke zur Formulierung von agrochemischen Wirkstoffen üblichen Substanzen in Frage. Beispielhaft genannt seien Dichlorophen und Benzylalkohol-hemiformal.
- 15 Als eintrocknungsverzögernde Komponenten und als Gefrierschutzmittel, die zur Formulierung der erfindungsgemäßen Pulver verwendbar sind, kommen alle für derartige Zwecke in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Stoffe in Betracht. Vorzugsweise in Frage kommen mehrwertige Alkohole, wie Glycerin, Ethandiol, Propandiol und Polyethylenglykole verschiedener Molekulargewichte.
- 20 Als sekundäre Verdickungsmittel, die zur Formulierung der erfindungsgemäßen Pulver verwendbar sind, kommen alle für derartige Zwecke in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Stoffe in Frage. Vorzugsweise in Betracht kommen Cellulosederivate, Acrylsäurederivate, Xanthan, modifizierte Tone und hochdisperse Kieselsäure.
- 25 Als Lösungsmittel, die zur Formulierung der erfindungsgemäßen Pulver verwendbar sind, kommen alle in agrochemischen Mitteln einsetzbaren organischen Solventien in Betracht. Vorzugsweise in Frage kommen Ketone, wie Methyl-isobutylketon und Cylohexanon, ferner Amide, wie Dimethylformamid, weiterhin cyclische Verbindungen, wie N-Methyl-pyrrolidon, N-Octyl-pyrrolidon, N-Dodecyl-pyrrolidon, N-Octyl-caprolactam, N-Dodecyl-caprolactam und γ -Butyrolacton, darüber hinaus stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid, ferner aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Xylol, außerdem Ester, wie Propylenglykol-monomethylether-acetat, Adipinsäuredibutylester, Essigsäurehexylester, Essigsäureheptylester, Zitronensäure-tri-n-butylester, Phthalsäure-diethylester und Phthalsäure-di-n-butylester, und weiterhin Alkohole, wie Ethanol, n- und i-Propanol, n-
- 30

und i-Butanol, n- und i-Amylalkohol, Benzylalkohol und 1-Methoxy-2-propanol. Als Verdünnungsmittel kann außerdem auch Wasser eingesetzt werden.

Ist die Herstellung von Beizmitteln beabsichtigt, so können zur Formulierung der erfindungsgemäßen Pulver auch Kleber eingesetzt werden. Als solche kommen alle üblichen in Beizmitteln einsetzbaren Bindemittel in Frage. Vorzugsweise genannt seien Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol und Tylose.

Besonders bevorzugt sind als Kleber auch Dispersionen von biologisch abbaubaren Polyester-polyurethan-polyharnstoffen in Wasser. Derartige Dispersionen sind bekannt (vgl. WO 01/17347).

Die erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen können, als solche oder auch nach dem Vermengen mit weiteren Formulierungsmitteln und/oder Pflanzenbehandlungsmitteln und gegebenenfalls nach weiterem Verdünnen mit Wasser in der Praxis eingesetzt werden. Die Anwendung erfolgt dabei nach üblichen Methoden, also zum Beispiel durch Verstreuen, Gießen, Verspritzen oder Versprühen.

Besonders vorteilhaft lassen sich die erfindungsgemäßen Pulver durch Zugabe entsprechender Formulierungsmittel und gegebenenfalls von Verdünnungsmitteln in Beizmittel überführen, mit denen Saatgut der verschiedensten Art behandelt werden kann. So eignen sich derartige Beizmittel zur Beizung des Saatgutes von Getreide, wie Weizen, Gerste, Roggen, Hafer und Triticale, sowie des Saatgutes von Reis, Mais, Raps, Erbsen, Ackerbohnen, Baumwolle, Sonnenblumen und Rüben oder auch von Gemüsesaatgut der verschiedensten Natur. Die Beizmittel-Formulierungen können auch zum Beizen von Saatgut transgener Pflanzen eingesetzt werden. Dabei können im Zusammenwirken mit den durch Expression gebildeten Substanzen auch synergistische Effekte auftreten.

Zur Behandlung von Saatgut mit den Beizmittel-Formulierungen kommen alle üblicherweise für die Beizung einsetzbaren Mischgeräte in Betracht. Im einzelnen geht man bei der Beizung so vor, dass man das Saatgut in einen Mischer gibt, die jeweils gewünschte Menge an Beizmittel-Formulierungen entweder als solche oder nach vorherigem Verdünnen mit Wasser hinzufügt und bis zur gleichmäßigen Verteilung der Formulierung auf dem Saatgut mischt. Gegebenenfalls schließt sich ein Trocknungsvorgang an.

Die erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen sowie die daraus durch weiteres Vermengen mit Formulierungsmitteln und/oder Pflanzenbehandlungsmitteln herstellbaren Formulierungen eignen sich hervorragend zur Applikation von agrochemischen Wirkstoffen auf Pflanzen und/oder deren Lebensraum. Sie gewährleisten die Freisetzung der aktiven Komponenten in der jeweils gewünschten Menge über einen längeren Zeitraum.

Die Aufwandmenge an den erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen sowie an den daraus durch weiteres Vermengen mit Formulierungshilfsmitteln herstellbaren Zubereitungen kann innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Sie richtet sich nach den jeweils vorhandenen agrochemischen Wirkstoffen, nach deren Gehalt in den Pflanzenbehandlungsmitteln, nach der jeweiligen Indikation und dem Anwendungsgebiet.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen wird durch die folgenden Beispiele veranschaulicht.

Beispiele**Beispiel 1**

37,82 g 1,2-Propandiol, 100 g Aceton und 0,07 g Dibutylzinndilaurat werden in einer Dreihalskolben-Rührapparatur vorgelegt und unter Kühlung 78,11 g Desmodur® T 80 so eingetropft, dass die Innentemperatur auf 50°C ansteigt. 2,5 Stunden nach Beenden des Eintropfens und Nachreaktion bei 50°C beträgt der Isocyanat-Gehalt 0,23 %. Nach Zugabe von 5 g Wasser und weiteren 30 Min. Nachreaktion bei 50°C ist die Lösung isocyanatfrei. Es werden 29 g Folicur eingetragen und das Aceton durch Destillation bis zu einer Innentemperatur von 160°C entfernt. Der Destillationsrückstand wird auf ein Teflon-Blech gegossen und nach dem Abkühlen im Braun-Mix pulverisiert. Nach Sieben über eine Maschenweite von 63 µm wurden 98 g erhalten. Laut Korngrößenbestimmung sind 50 % der Teilchen < 24 µm. Der Wirkstoffgehalt bestimmt über GLC, beträgt 20,1 %.

Freisetzung von Wirkstoff:

50,0 mg des Pulvers werden in 200 ml Cipac 500 ppm - Wasser bei 20°C in einem verschlossenen 500 ml-Erlenmeyerkolben gerührt. Die Menge an Folicur beträgt 50,25 mg/l.

Der Suspension werden zu den unten angegebenen Zeiten Proben entnommen, über ein 0,2 µm Mikrofilter filtriert und mittels HPLC der Wirkstoffgehalt bestimmt.

Probenentnahme nach [h]	Gehalt an Folicur [mg/l]
1	0,33
6	0,48
24	0,63
48	0,85
168	1,68
336	3,96
504	6,12
696	9,42
840	10,6
1008	11,97

Beispiel 2

100 g eines Polyesters aus Phthalsäure und 1,2-Ethandiol mit einer mittleren Molmasse von 2000 g/mol und einem OH-Gehalt von 1,7 % werden in einer Dreihalskolben-Rührapparatur aufgeschmolzen und 30 Min. bei 100°C und 15 mbar entwässert. Anschließend tropft man innerhalb von 15 Min. 9,2 g Desmodur® PU 1806 (Diphenylmethandiisocyanat, Isomerengemisch, Bayer) ein und rührt 4,5 Stunden bei 130°C. Danach ist der Ansatz laut IR-Spektrum isocyanatfrei. Es werden 27,3 g Imidacloprid eingetragen und die Innentemperatur auf 150°C erhöht. Die Schmelze wird auf ein Teflonblech gegossen, nach dem Abkühlen in einem Braun-Mix pulverisiert und auf Teilchen < 125 µm gesiebt. Der gefundene Wirkstoffgehalt, bestimmt über HPLC, beträgt 19,4 %.

Freisetzung von Wirkstoff:

52 mg des Pulvers werden in 100 ml Cipac 500 ppm - Wasser bei 25°C in einem verschlossenen 200 ml-Erlenmeyerkolben gerührt. Die Menge an Imidacloprid beträgt 100 mg/l.

Der Suspension werden zu den unten angegebenen Zeiten Proben entnommen, über ein 0,2 µm Mikrofilter filtriert und mittels HPLC der Wirkstoffgehalt bestimmt.

Probenentnahme nach [h]	Gehalt an Imidacloprid [mg/l]
1	12,8
6	30,7
24	74,5
48	125,3
168	213,9
336	252,7

Beispiel 3

In einer Dreihalskolben-Rührapparatur wird ein Prepolymer hergestellt, indem man 111 g Isophorondiisocyanat vorlegt und bei 120°C 35,4 g 1,6-Hexandiol portionsweise einträgt. Es wird nachgerührt, bis der berechnete Wert von 11,48 % NCO erreicht oder wenig unterschritten wird. Gefunden wurden 10,92 % NCO.

36,6 g des Prepolymers wird in 120 g Methylenchlorid gelöst und unter Kühlung bei Raumtemperatur zu einer Lösung aus 10,7 Benzylamin und 50 g Methylenchlorid getropft. Wenige Minuten nach Beenden des Eintropfens ist die Lösung laut IR-Spektrum NCO-frei. Es werden 21,6 g Imidacloprid eingetragen. Der Ansatz wird langsam bis 150°C erhitzt und dabei

Methylenchlorid durch Destillation entfernt. Bei 150°C wird Vakuum angelegt bis 15 mbar. Die Schmelze gießt man auf ein Teflonblech, pulverisiert im Braun-Mix und siebt das Pulver auf Teilchen < 125 µm aus. Es wurden 30,0 % Imidacloprid, bestimmt über HPLC, gefunden.

Freisetzung von Wirkstoff:

- 5 3333 mg des Pulvers werden in 1000 ml Cipac 500 ppm - Wasser bei 25°C in einem verschlossenen 2 l-Erlenmeyerkolben gerührt. Die Menge an Imidacloprid beträgt 1000 mg/l.

Der Suspension werden zu den unten angegebenen Zeiten Proben entnommen, über ein 0,2 µm Mikrofilter filtriert und mittels HPLC der Wirkstoffgehalt bestimmt.

Probenentnahme nach [h]	Gehalt an Imidacloprid [mg/l]
1	13,65
6	26,06
24	59,71
48	99,64
168	333,6

10

Beispiel 4

- 11,8 g 1,6-Hexandiol und 2,16 g Benzylalkohol werden in einer Dreihalskolben-Rührapparatur vorgelegt und innerhalb von 35 Min. bei 90°C 24,2 g Isophorondiisocyanat eingetropft. Anschließend erhöht man die Innentemperatur innerhalb von 2,5 Stunden auf 160°C. Das Produkt ist laut IR-Spektrum NCO-frei. In die Schmelze trägt man langsam 16,45 g Imidacloprid ein. Die homogene Schmelze wird auf ein Teflonblech gegossen, nach dem Abkühlen im Braun-Mix zerkleinert und das Pulver auf Teilchen < 125 µm ausgesiebt. Es wurden 29,9 % Imidacloprid, bestimmt über HPLC, gefunden.
- 15

Freisetzung von Wirkstoff:

- 20 3345 mg des Pulvers werden in 1000 ml Cipac 500 ppm - Wasser bei 25°C in einem verschlossenen 2 l-Erlenmeyerkolben gerührt. Die Menge an Imidacloprid beträgt 1000 mg/l.

Der Suspension werden zu den unten angegebenen Zeiten Proben entnommen, über ein 0,2 µm Mikrofilter filtriert und mittels HPLC der Wirkstoffgehalt bestimmt.

Probenentnahme nach [h]	Gehalt an Imidacloprid [mg/l]
1	11,58
6	16,26
24	33,33
48	54,17
168	134,6

Beispiel 5 Herstellen eines niedermolekularen, gut kristallisierenden Polyurethans

168 g Hexamethyldiisocyanat werden in einer Dreihalskolben-Rührapparatur vorgelegt und bei 90°C innerhalb von 1 Stunde 46 g Ethanol eingetropft. Innerhalb einer weiteren Stunde werden dann 45 g 1,4-Butandiol eingetropft und die Temperatur auf 160°C gesteigert. Man rührt bei dieser Temperatur nach, bis die Schmelze laut IR-Spektroskopie kein Isocyanat mehr enthält. Das Produkt wird auf Teflon-Blech gegossen und nach dem Abkühlen im Braun-Mix zerkleinert.

Beispiel 6 Herstellen eines Polyurethans in acetonischer Lösung

35,3 g 1,2-Propandiol und 71,5 g Aceton werden in einer Dreihalskolben-Rührapparatur vorgelegt und 64,8 g Isomerengemisch aus 80 % Toluylendiisocyanat und 20 % 2,6-Toluylendiisocyanat unter Kühlung eingetropft. Es wird 2 Stunden bei 50°C nachgerührt. Der Isocyanatgehalt der klaren Lösung beträgt 0,1 %.

Beispiel 7 Herstellen einer Pulver-Formulierung mit einem temperaturempfindlichen Wirkstoff

30 g Methiocarb, 20 g Polyurethan aus Beispiel 5, 85,8 g der acetonischen Lösung aus Beispiel 6 und 0,1 g Stearinsäure werden in einer Dreihalskolben-Rührapparatur bis 110°C erhitzt und das Aceton über eine Destillationsbrücke zuerst bei Normaldruck und anschließend bis 15 mbar entfernt. Die Schmelze wird auf ein Teflonblech gegossen, nach dem Abkühlen im Braun-Mix gemahlen und auf Teilchen < 125 µm ausgesiebt. Der über HPLC gefundene Wirkstoffgehalt beträgt 26,5 %.

Freisetzung von Wirkstoff:

0,038 g des Pulvers werden in 200 ml Pufferlösung pH 4 (Riedel-de Haen, Art. Nr. 33543) bei 25°C in einem verschlossenen 500 ml-Erlenmeyerkolben gerührt. Die Menge an Methiocarb beträgt 50 mg/l.

Der Suspension werden zu den unten angegebenen Zeiten Proben entnommen, über ein 0,2 µm Mikrofilter filtriert und mittels HPLC der Wirkstoffgehalt bestimmt.

Probenentnahme nach [h]	Gehalt an Methiocarb [mg/l]
1	4,35
6	7,16
24	10,13
48	11,83

Patentansprüche

1. Pulver-Formulierung, die aus
 - mindestens einem agrochemischen Wirkstoff,
 - mindestens einem Polyurethan und/oder Polyurethanharnstoff sowie
 - 5 - gegebenenfalls Zusatzstoffenbesteht und einen Teilchendurchmesser unterhalb von 125 µm aufweist.
2. Pulver-Formulierung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethan bzw. der Polyurethanharnstoff eine mittlere Molmasse von 200 bis 50000 g/mol aufweist.
3. Pulver-Formulierung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethan bzw. der Polyurethanharnstoff eine mittlere Molmasse von 250 bis 20000 g/mol aufweist.
- 10 4. Pulver-Formulierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt
 - an agrochemischen Wirkstoffen zwischen 1 und 50 Gew.-%,
 - an Polyurethan(en) und/oder Polyharnstoff(en) zwischen 50 und 99 Gew.-%, und
 - 15 - an Zusatzstoffen zwischen 0 und 30 Gew.-%liegt.
5. Pulver-Formulierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem agrochemischen Wirkstoff um Imidacloprid, Carpropamid, Tebuconazol und/oder Methiocarb handelt.
- 20 6. Verfahren zum Herstellen einer Pulver-Formulierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Gemisch aus
 - mindestens einem agrochemischen Wirkstoff,
 - mindestens einem Polyurethan und/oder einem Polyurethanharnstoff und
 - gegebenenfalls Zusatzstoffen

bei Temperaturen zwischen 50°C und 200°C in der Schmelze homogenisiert und die Mischung nach dem Erkalten so zerkleinert, dass ein Pulver anfällt, in dem die Teilchen einen Durchmesser unterhalb von 125 µm aufweisen.

- 5 7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man den agrochemischen Wirkstoff mit dem Polyurethan und/oder Polyurethanharnstoff in Gegenwart eines Lösungsmittels mischt und das Lösungsmittel anschließend wieder entfernt.
8. Verwendung einer Pulver-Formulierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Applikation der enthaltenen agrochemischen Wirkstoffe auf Pflanzen und/oder deren Lebensraum.
- 10 9. Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Pulver-Formulierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 und Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Agenzien.

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKewed/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.